

## Карбеноиды алюминия в циклопропанировании алленов

Рамазанов И.Р.,\* Ярославова А.В., Джемилев У.М.

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141,  
г. Уфа. 450075. E-mail: iramazan@inbox.

Изучено взаимодействие карбеноидов алюминия с алкил-, арилзамещенными и циклическими алленами. Разработан эффективный метод синтеза замещенных спиропентанов. В случае 1,2-циклононадиена удалось осуществить селективное моноциклопропанирование. Обнаружена необычная трансформация  $\alpha$ -метилфенилаллена в спироиндановое производное под действием  $\text{Et}_3\text{Al}-\text{CH}_2\text{I}_2$ .

## Введение

Соединения циклопропанового ряда являются важными интермедиатами в органическом синтезе, поскольку фрагмент трехчленного цикла часто встречается в структуре веществ, обладающих биологической активностью. Создание новых подходов и нетрадиционных методов конструирования замещенных циклопропановых соединений, перспективных в органическом и металлоорганическом синтезе с использованием широко доступных исходных реагентов, является важной задачей в органической химии.

## Результаты и обсуждение

Ранее нами было обнаружено, что карбеноиды алюминия, генерируемые *in situ* из  $\text{CH}_2\text{I}_2$  и триалкилаланов, реагируют с ацетиленами с образованием циклопропановых соединений. Установлено, что структура продуктов и механизм их образования существенным образом зависят от природы кратной связи. Алкил- и фенилзамещенные ацетилены реагируют с  $\text{CH}_2\text{I}_2$  в присутствии триалкилаланов с образованием три- и тетразамещенных циклопропанов<sup>1</sup>, тогда как пропаргильные спирты в условиях реакции дают исключительно бис-циклопропановые производные<sup>2</sup>. Следует отметить, что до настоящего исследования был известен единичный пример исчерпывающего циклопропанирования 3,4-пентадиен-1-ола с помощью  $\text{Me}_3\text{Al}-\text{CH}_2\text{I}_2$ <sup>3</sup>.

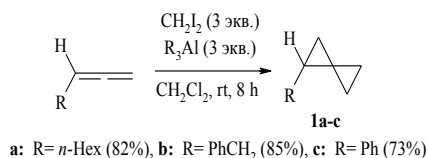


Схема 1. Циклопропанирование замещенных алленов

Было установлено, что монозамещенные аллены (н-гексилаллен, бензилаллен, фенилаллен) реагируют с  $\text{CH}_2\text{I}_2$  в присутствии  $\text{Et}_3\text{Al}$  (мольное соотношение реагентов 1:3:3) в растворе дихлорметана при комнатной температуре в течение 8 часов с образованием замещенных спиропентанов **1a-c** с высокими выходами (ГХ) (схема 1). При

использовании 1 эквивалента  $\text{CH}_2\text{I}_2$  и  $\text{Et}_3\text{Al}$  образовывалась смесь продуктов моно- и дициклопропанирования.

Структура спироциклопентанов **1a-c** была установлена с помощью 1D- и 2D-ЯМР спектроскопии. При использовании  $i\text{-Bu}_3\text{Al}$  вместо  $\text{Et}_3\text{Al}$  состав и выход **1a** существенно не менялся. Напротив, реакция протекала очень медленно при использовании  $\text{Me}_3\text{Al}$ .

Аналогично проходит циклопропанирование циклических алленов (1,2-циклононадиен, 1,2-циклотридекадиен) (схема 2). В случае 1,2-циклононадиена при эквимольном соотношении реагентов удалось селективно с высоким выходом получить продукт моноциклопропанирования - бицикло[7.1.0]дец-1-ен **2a**, что связано, по-видимому, со стерическими затруднениями при вторичном циклопропанировании. При использовании 3 эквивалентов  $\text{CH}_2\text{I}_2$  и  $\text{Et}_3\text{Al}$  образовывался трицикло[8.1.0.0.1,3]ундекан **3a** с R\*R\* конфигурацией хиральных центров, вследствие чего две циклопропильные метиленовые группы являются магнитно-эквивалентными в спектре ЯМР. Циклопропанирование 1,2-циклотридекадиена эквимольными количествами  $\text{CH}_2\text{I}_2$  и  $\text{Et}_3\text{Al}$  проходило неселективно с преимущественным образованием продукта исчерпывающего циклопропанирования **3b**.

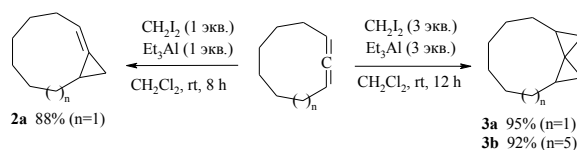
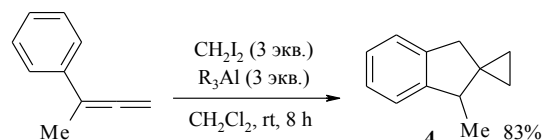


Схема 2. Циклопропанирование циклических алленов

Взаимодействие  $\alpha$ -метилфенилаллена с 3 эквивалентами  $\text{CH}_2\text{I}_2$  и  $\text{Et}_3\text{Al}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре в течение 8 часов приводило к образованию 1'-метилспиро(циклопропан-1,2'-индана) **4** с выходом 83%.

Схема 3. Циклопропанирование  $\alpha$ -метилфенилаллена

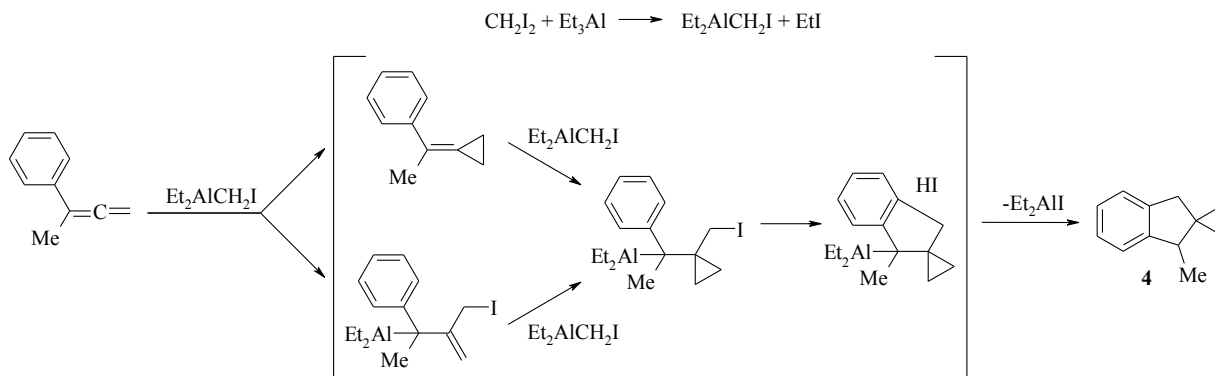


Схема 4. Предполагаемая схема получения спироинданового производного 4

Дейтерирование реакционной массы не приводило к получению дейтерозамещенного соединения.

На схеме 4 представлены два возможных пути формирования соединения 4. Исследование механизма этого необычного превращения и расширение круга получаемых спироиндановых структур является предметом наших дальнейших исследований.

Несмотря на то, что циклопропанирование алленов с помощью карбеноидов металлов является известным методом получения спиропентанов и метилциклопропанов, мы выявили некоторые особенности реакции карбеноидов алюминия с алкил-, арилзамещенными и циклическими алленами<sup>4</sup>. В частности, ранее была показана предпочтительность использования для циклопропанирования 3,4-пентадиен-1-ола карбеноида алюминия, полученного из  $\text{Me}_3\text{Al}$  и  $\text{CH}_2\text{I}_2$ . Более того, отмечалось, что использование  $\text{Et}_3\text{Al}$  и  $i\text{-Bu}_3\text{Al}$  приводит к быстрому разложению образующегося *in situ* карбеноида. В случае же использованных нами алленов, характер протекания реакции и выходы продуктов не зависят от природы триалкилалюминия ( $\text{Me}_3\text{Al}$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ ). Такое противоречие может быть следствием отличий в методике циклопропанирования.

В отличие от карбеноида цинка<sup>5,6</sup>, карбеноиды алюминия реагируют не только с алкилзамещенными алленами, но и с фенилалленом. Следует отметить, что реакция фенилаллена с  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Pd}(\text{асас})_2$  проходила лишь как моноциклопропанирование с образованием бензилиденциклопропана с выходом 49% (схема 5)<sup>7</sup>.

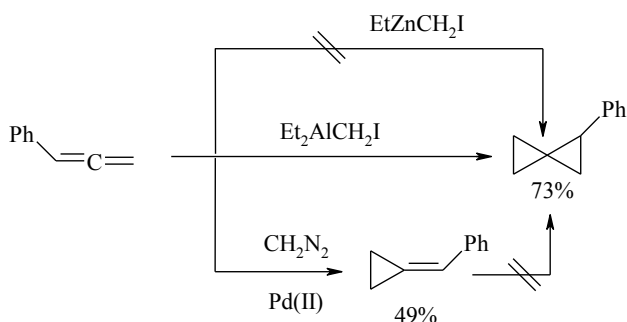


Схема 5. Циклопропанирование фенилаллена

Интересно, что согласно литературным данным, 1,2-циклононадиен реагировал с  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в присутствии палладиевого катализатора с образованием 2а с выходом 85%. Повторная обработка 2а диазометаном приводила к получению дициклопропанового производного 3а с выходом не более 15% (схема 6)<sup>8</sup>.

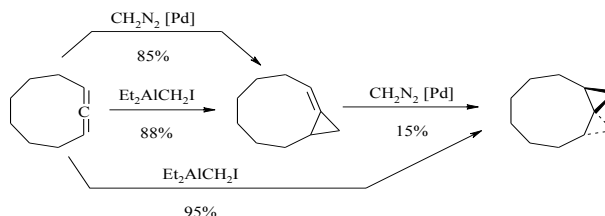


Схема 6. Циклопропанирование 1,2-циклононадиена

Таким образом, по сравнению с другими циклопропанирующими агентами, карбеноиды алюминия продемонстрировали специфическую активность по отношению к алленам.

## Экспериментальная часть

В стеклянный реактор объемом 50 мл, погруженный в ледяную баню и установленный на магнитной мешалке, в атмосфере инертного газа последовательно загружали 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , аллена (3 ммоль),  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (0.73 мл, 9 ммоль) и триалкилалюминий ( $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ ) (9 ммоль) при температуре 0 °С. Смесь перемешивали в течение 8 часов (12 часов для циклических алленов) после чего добавляли 10 мл дихлорметана и обрабатывали водным раствором  $\text{HCl}$  (7%). Водный слой экстрагировали дихлорметаном (3x10 мл). Органические слои объединяли, промывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и сушили над безводным  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель удаляли под вакуумом, остаток перегоняли с получением маслообразного продукта. Выходы продуктов определяли газо-хроматографическим методом с использованием внутреннего стандарта (н-нонан, н-ундекан).

**1-Гексилспиро[2.2]пентан (1а).** Выход 82%. Т.кип. 87-90 °С (15 Торр). Найдено, %: С, 86.62; Н, 13.19.  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ . Вычислено, %: С, 86.76, Н, 13.24. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д., J/Гц): 0.45-0.55 (м, 1H,

C(2)Ha); 0.60-0.70 (м, 1H, C(5)Ha); 0.70-0.80 (м, 3H, C(5)Hb, C(4)H<sub>2</sub>); 0.90 (т, C(11)H<sub>3</sub>, J = 6.4 Гц); 0.95-1.10 (м, 1H, C(2)Hb); 1.25-1.40 (м, 11H, C(1)H, C(6-10)H<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 3.49 (C(4)); 6.17 (C(5)); 12.35 (C(2)); 14.08 (C(11)); 14.54 (C(3)); 17.61 (C(1)); 22.67 (C(10)); 29.28, 29.39 и 31.92 (3C, C(6-8)); 32.81 (C(9)).

**1-Бензилспиро[2.2]пентан (1b).** Выход 85%. Т.кип. 94-96 °С (15 Торр). Найдено, %: С, 90.81; Н, 8.84 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>. Вычислено, %: С, 91.08, Н, 8.92. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 0.60-0.65 (м, 1H, C(2)Ha); 0.70-0.75 (м, 1H, C(5)Ha); 0.80-0.85 (м, 3H, C(5)Hb, C(4)H<sub>2</sub>); 1.00-1.05 (м, 1H, C(2)Hb); 1.35-1.45 (м, 1H, C(1)H); 2.60-2.75 (м, 2H, C(6)H<sub>2</sub>); 7.15-7.35 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 3.75 (C(4)); 6.12 (C(5)); 12.63 (C(2)); 14.87 (C(3)); 18.13 (C(1)); 38.69 (C(6)); 125.68 (3C, C(10-12)); 128.15 и 128.24 (2C, C(8, 9)); 142.17 (C(7)).

**1-Фенилспиро[2.2]пентан (1c).** Выход 73%. Т.кип. 87-89 °С (15 Торр). Найдено, %: С, 91.54; Н, 8.33. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>. Вычислено, %: С, 91.61, Н, 8.39. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., J/Гц): 0.78-0.83 (м, 2H, C(4)H<sub>2</sub>); 0.93-1.02 (м, 2H, C(5)H<sub>2</sub>); 1.07 (дд, 2H, C(2)H<sub>2</sub>, J<sup>2</sup> = 4.4 Гц, J<sup>3</sup> = 4.8 Гц); 1.55 (дд, 2H, C(3)H<sub>2</sub>, J<sup>2</sup> = 8.0 Гц, J<sup>3</sup> = 4.4 Гц); 2.28 (дд, 1H, C(1)H); 7.15-7.35 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 4.92 (C(4)); 7.34 (C(5)); 17.68 (C(2)); 18.57 (C(3)); 22.56 (C(1)); 125.20 (C(9)); 126.11 (2C, C(7, 11)); 128.09 (2C, C(8, 10)); 143.26 (C(6)).

**Бицикло[7.1.0]дец-1-ен (2a).** Выход 88%. Т.кип. 65-68 °С (15 Торр). Найдено, %: С, 87.95; Н, 11.80. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Вычислено, %: С, 88.16, Н, 11.84. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 0.55-0.65 (м, 1H, C(10)Ha); 0.75-0.90 (м, 1H, C(8)Ha); 1.05-1.15 (м, 1H, C(10)Hb); 1.30-1.85 (м, 8H, C(4)Ha, C(5-7)H<sub>2</sub>, C(9)H); 1.85-1.95 (м, 1H, C(4)Hb); 1.95-2.10 (м, 1H, C(3)Ha); 2.15-2.30 (м, 1H, C(8)Hb); 2.40-2.50 (м, 1H, C(3)Hb). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 7.14 (C(10)); 17.22 (C(9)); 20.79 (C(4)); 25.00 и 25.12 и 25.29 (3C, C(5-7)); 29.63 (C(3)); 31.61 (C(8)); 116.65 (C(2)); 126.58 (C(1)).

**Трицикло[8.1.0.0<sup>1,3</sup>]ундекан (3a).** Выход 95%. Т.кип. 87-90 °С (15 Торр). Найдено, %: С, 87.81; Н, 11.99. C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>. Вычислено, %: С, 87.93, Н, 12.07. Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (δ, м.д.): 12.45 (2C, C(2, 11)), 19.36 (2C, C(3, 10)), 19.75 (C(1)), 25.10 (2C, C(6, 7)), 27.33 (2C, C(5, 8)), 29.21 (2C, C(4, 9)). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (δ, м.д.): 0.45-0.5 (м, 2H, C(2, 11)Ha), 0.7-0.8 (м, 2H, C(2, 11)Hb), 1.15-1.3 (м, 4H, C(4, 9)Ha, C(3, 10)H), 1.3-1.45

(м, 4H, C(5-8)Ha), 1.45-1.7 (м, 4H, C(5-8)Hb), 2.15-2.25 (м, 2H, C(4-9)Hb). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>(%)): 150 (1) [M]<sup>+</sup>, 136 (16) [M-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 122 (32), 100 (9), 86 (7), 59 (35).

**Трицикло[12.1.0.0<sup>1,3</sup>]пентадекан (3b).** Выход 92%. Т.кип. 96-99 °С (2 Торр). Найдено, %: С, 87.22; Н, 12.67. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>. Вычислено, %: С, 87.30, Н, 12.70. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 0.35-0.4 (м, 2H, C(14, 15)Ha), 0.75-0.8 (м, 2H, C(14, 15)Hb), 1.1-1.2 (м, 4H, C(1, 3)H, C(4, 13)Ha), 1.2-1.5 (м, 4H, C(5, 7-10, 12)H<sub>2</sub>), 1.5-1.6 (м, 4H, C(6, 11)H<sub>2</sub>), 1.75-1.9 (м, 2H, C(4, 13)Hb). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 13.20 (2C, C(14, 15)), 19.26 (2C, C(1, 3)), 20.76 (C(2)), 23.72 (2C, C(7, 10)), 25.08 (2C, C(8, 9)), 26.87 (2C, C(6, 11)); 27.20 (2C, C(5, 12)); 34.46 (2C, C(4, 13)).

**1'-Метил-1',3'-дигидроспиро[циклопропан-1,2'-инден] (4).** Выход 83%. Т.кип. 90-93 °С (15 Торр).

Найдено, %: С, 90.11; Н, 8.81. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>. Вычислено, %: С, 91.08, Н, 8.92. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., J/Гц): 0.40-0.50 (м, 1H, C(11)Ha), 0.55-0.60 (м, 1H, C(12)Ha), 0.60-0.70 (м, 1H, C(12)Hb), 0.75-0.80 (м, 1H, C(11)Hb), 1.12 (д, 3H, C(10)H<sub>3</sub>, J = 6.8 Гц), 2.85-3.05 (м, 3H, C(1)H, C(3)H<sub>2</sub>), 7.1-7.35 (м, 4H, C(5-8)H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 8.75 (C(11)), 12.52 (C(12)), 16.82 (C(10)), 26.92 (C(2)), 41.70 (C(3)), 44.45 (C(1)), 123.40 и 124.15 (2C, C(5, 8)), 126.20 (2C, C(6, 7)), 142.42 (C(4)), 148.92 (C(9)). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>(%)): 158 (5) [M]<sup>+</sup>, 143 (5) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 141 (6), 131 (13), 130 (100), 129 (40), 128 (27), 115 (40).

## Библиографический список

- 1 Ramazanov I.R., Dilmukhametova L.K., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M., Nefedov O.M.// *Tetrahedron Letters*. **2008**. V. 49. P. 6058.
- 2 Ramazanov I.R., Yumagulova A.V., Dzhemilev U.M., Nefedov O.M.// *Tetrahedron Letters*. **2009**. V. 50. P. 4233.
- 3 Russo J.M., Price W.A.// *Journal of Organic Chemistry*. **1993**. V. 58. P. 3589.
- 4 Smith M.B.// *Journal of Organometallic Chemistry*. **1972**. V. 46. P. 31.
- 5 Battioni P., Vo-Quang L., Vo-Quang Y.// *Bulletin de la Societe Chimique de France*. **1970**. P. 3942.
- 6 Rahman W., Kuivila H.G.// *Journal of Organic Chemistry*. **1966**. V. 31. P. 772.
- 7 Зефилов Н.С., Лукин К.А., Тимофеева А.Ю.// *Журнал органической химии*. **1987**. Т. 23. С. 2246.
- 8 Zimmer R., Dinesh C.U., Nandan E., Khan F.A.// *Chemical Reviews*. **2000**. V. 100. P. 3067.